

535,491

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/045763 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 27/125, C07C  
17/20, 19/08, 69/03, 67/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014357

(22) 国際出願日: 2003年11月12日 (12.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-334883  
2002年11月19日 (19.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区  
霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).

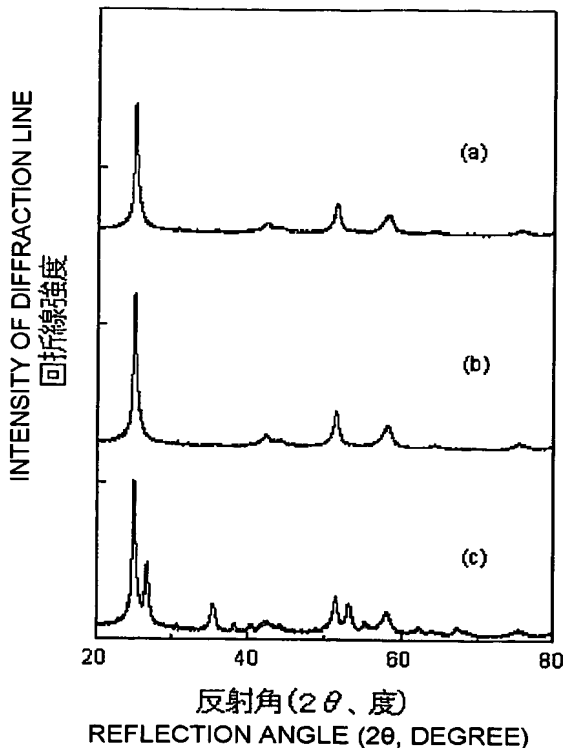
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 権 恒道  
(QUAN, Hengdao) [CN/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば  
市東 1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合  
研究所内 Ibaraki (JP). 田村 正則 (TAMURA, Masanori)  
[JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中  
央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki  
(JP). 関屋 章 (SEKIYA, Akira) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城  
県つくば市東 1-1-1 中央第5 独立行政法人産業  
技術総合研究所内 Ibaraki (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: POROUS ALUMINUM FLUORIDE

(54) 発明の名称: 多孔性フッ化アルミニウム

(57) Abstract: A porous aluminum fluoride having  
 $SbCl_xF_{5-x}$ , wherein x represents a number of 0 to  
5, carried thereon which is produced by allowing a  
porous aluminum fluoride to carry  $SbCl_5$  thereon, and  
treating the resultant product with hydrogen fluoride.  
The porous aluminum fluoride exhibits high activity as  
a fluorinating agent, a fluorination catalyst, or the like,  
is easy to handle, can be used in a flow type reaction  
process, and can be also used at a high temperature.(57) 要約:  $SbCl_5$ などを多孔性フッ化アルミニ  
ウムに担持しこれをフッ化水素で処理すること  
により得られる $SbCl_xF_{5-x}$  (xは0から5の数を表  
す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウ  
ム。この多孔性フッ化アルミニウムはフッ素化  
剤、フッ素化触媒などとして高い活性を持ち、  
取り扱いが容易でフロー式反応に用いることが  
でき、しかも高温でも使用可能なものである。

WO 2004/045763 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 多孔性フッ化アルミニウム

## 5 技術分野

本発明は、多孔性フッ化アルミニウム及びこのものからなるフッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤に関する。

## 背景技術

- 10 含フッ素化合物は高分子材料、冷媒、洗浄剤、発泡剤、医薬、農薬等、工業的に幅広く用いられている。特に、ヒドロフルオロカーボンはフロン代替物質として、冷媒、発泡剤、洗浄剤として用いられている。また、含フッ素エステルはリチウムバッテリー用電解質の代替物としての用途が期待されている。

- 15 このような含フッ素化合物は、通常、ヒドロクロロカーボンなどの有機ハロゲン化合物をフッ化アンチモンなどのフッ素化剤やフッ素化触媒を利用することにより合成されている。

しかし、五フッ化アンチモンは吸湿性があるために湿度の高い空気中では著しく発煙し、取り扱いが難しいという欠点がある(非特許文献1参照)。

- 20 このような問題を解決するため、五フッ化アンチモンを加熱してグラファイトに担持させることにより、取り扱いを容易にする方法が提案されている(非特許文献2参照)。しかしながら、グラファイトは粉末状のためフロー式の反応には必ずしも適するものではなく、また、高温の反応条件下では五フッ化アンチモンが昇華して活性が低下する傾向があった。

[非特許文献1]

- 25 McKee, D.W.; Interrante, L.V.; Markiewicz, R.S, Program-Bienn. Conf. Carbon, 14, 276-7, 1979)

[非特許文献2]

Lalancette, J. M.; Lafontaine, J. J.C.S. Chem. Comm., 1973, 815)

## 発明の開示

本発明は、フッ素化剤、フッ素化触媒などとして高い活性を持ち、取り扱いが容易でフロー式反応に用いることができ、しかも高温でも使用可能なフッ化アンチモンを担持してなる新規な多孔性フッ化アルミニウム化合物を提供することを目的とする。

5 本発明者は前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、フッ化アンチモンを多孔性フッ化アルミニウムに担持させることにより、活性が高く、取り扱いが容易で高温でも使用できるフッ素化剤ないしは触媒となり、これを用いてヒドロフルオロカーボンなどのフルオロ化合物及びエステルが製造できることを見だし、本発明を完成するに至った。

10 すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1)  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム。

(2)  $\text{SbCl}_y\text{F}_{5-y}$  ( $y$  は 0 から 5 の数を表す。) を多孔性フッ化アルミニウムに担持し、これをフッ化水素で処理することを特徴とする上記 (1) に記載の多孔性フッ化アルミ  
15 ニウムの製造方法。

(3) 上記 (1) に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化触媒。

(4) 上記 (1) に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化剤。

(5) 上記 (1) に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなる脱ハロゲン化剤。

(6) 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエ  
20 ーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$  は塩素、臭素または沃素を示す。) で表される化合物とフッ化水素をと上記 (3) に記載の触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は前記と同じ意味を表す。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。

25 (7) 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は及び  $\text{X}$  は前記と同じ。) で表される化合物と上記 (4) に記載のフッ素化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は前記と同じ。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。

(8) 一般式 (3) :  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCXYR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を、 $\text{X}$  はフッ素または塩素を、 $\text{Y}$  はフッ素または塩素を、 $\text{R}^2$  は水素、

またはハロゲンで置換されていてよいアルキル基を示す。)で表されるエーテル化合物と上記(5)に記載の脱ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式(4)： $R^1CH_2O(CO)R^2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同じ。)で表されるエステルの製造方法。

#### 図面の簡単な説明

- 5 第1図はPAF、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)のX線回折図を、第2図は実施例2で得られるフルオロ化合物のガスクロマトグラフィーによる分析図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の $SbCl_xF_{5-x}$  (xは0から5の数を表す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム (以下、フッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムともいう) は、たとえば、五塩化アンチモンを多孔性フッ化アルミニウムに担持させ、次いでフッ化水素を用いて処理をすることにより製造される。

- 15 原料として用いるフッ化アルミニウムは、従来公知のものがすべて使用できるが、必ずしも純粋なフッ化物である必要はなく、部分的に酸素が入ったものでもよく、他の金属塩との混合物でもよい。

- 20 本発明で好ましく使用される多孔性フッ化アルミニウムは、粒子径が0.1mmから10mm、好ましくは0.2mmから5mmであり、の表面積が $1m^2/g$ から $400m^2/g$ 、好ましくは $30m^2/g$ から $200m^2/g$ であり、細孔径が5Åから300Å、好ましくは10Åから200Åであり、細孔容積が $0.05cm^3/g$ から $1.0cm^3/g$ 、好ましくは $0.1cm^3/g$ から $0.8cm^3/g$ のものである。

- 25  $SbCl_yF_{5-y}$  (yは0から5の数を表す。)を多孔性フッ化アルミニウムに担持させる方法としては、このものをフッ化アルミニウムに滴下する方法、あるいは五塩化アンチモンの溶液をフッ化アルミニウムに滴下または混合した後に溶媒を減圧または加熱して除去する方法、などが挙げられるが、操作の容易さから前者が望ましい。なお、 $SbCl_yF_{5-y}$  (yは0から5の数を表す。)としては五塩化アンチモンを用いることが好ましい。

フッ素化水素の処理は、前記ハロゲン化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムにフッ素水素を接触させればよく、その方法に特に制限はない。例えば、五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムにフッ化水素ガスを所定温度で接触さ

せる方法や、五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムに所定量のフッ化水素酸を添加し、溶媒を蒸発除去する方法などがあげられる。これらの中でも、無水のフッ化アンチモン担持塩を効率よく得ることができる観点から、前者の方法が望ましい。また、この場合において、窒素ガスやアルゴンガスなどの希釈ガスで希釈したフッ化水素を用いることもできる。

フッ化水素処理の温度は、 $10^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ で行われる。フッ化水素の量に特に制限はない。このフッ化水素処理によって五塩化アンチモンがフッ素化されるが、必ずしも全ての塩素がフッ素に置換されなくても、フッ素化反応等に用いることができる。すなわち、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)が多孔性フッ化アルミニウムに担持されたものであれば、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして機能を発現する。

本発明の $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウムは、原料である多孔性フッ化アルミニウムの細孔内部に $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)が担持された構造を有するものであり、その担持構造は、たとえば、その表面積、細孔容積の測定、X線光電子分光、X線回折などの機器分析によって確認されている。

また、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)の原料多孔性フッ化アルミニウムに対する担持量は、通常、 $1\sim 80$ 重量%、好ましくは、 $10\sim 60$ 重量%、より好ましくは、 $20\sim 50$ 重量%である。

本発明に係る、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウムは、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして有用なものである。以下、これらの代表的な応用例について説明する。

#### [フッ素化触媒]

本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、一般式(1)： $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$ は塩素、臭素または沃素を示す。)で表される化合物をフッ化水素によりフッ素化して、一般式(2)： $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記と同じ。)で表されるフルオロ化合物を製造するための触媒として好適に使用できる。

前記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、  
5 1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエタン、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2-フルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、などが挙げられる。

10 また、反応系中で前記一般式(1)で表される化合物が生成する場合でも、同様に前記一般式(2)で表される化合物を得ることができる。例えば、塩素などハロゲンが置換された不飽和化合物は、反応系中のフッ化水素と容易に反応して前記一般式(1)で表される化合物が生成するため、このような不飽和化合物を出発物質として用いても前記一般式(2)で表される化合物を得ることができる。

15 このような不飽和化合物の具体例としては、クロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、などが挙げられる。

さらに、前記一般式(1)で表される化合物のうち、分子中に複数のハロゲン(ただしフッ素を除く)を持つ化合物は、本反応によりそのうち一つのハロゲンがフッ素に置換されるが、その生成した化合物も前記式(1)で表される化合物に該当するため、さらなるフッ素化反応によりポリフルオロ化合物を得ることができる。

20 これらの触媒フッ素化反応に使用されるフッ化水素は前記一般式(1)で表される化合物に対して過剰量で使用するのが有利である。例えば、前記一般式(1)で表される化合物 1 モルに対して 1 モル以上、好ましくは 3 モルから 10 モルのフッ化水素となるようにすればよい。また、この場合において、窒素ガスやアルゴンガスなどの希釈ガスで希釈したフッ化水素を用いることもできる。触媒としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムの使用量は特に制限はない。

フッ素化の反応温度は100℃から400℃、好ましくは250℃から350℃である。反応の形式としては、バッチ式、フロー式のどちらでも行うことができる。特に、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、ペレット状のフッ化アルミニウム担体を用いることができ、しかも400℃近い高温においてもその活性が落ちないため、フロー式反応において特に有用である。

#### [フッ素化剤]

本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式(1)： $R^1R^2R^3CX$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $X$ は塩素、臭素または沃素を示す。)で表される化合物をフッ素化して、前記一般式(2)： $R^1R^2R^3CF$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は前記と同じ。)で表されるフルオロ化合物を製造するためのフッ素化剤としても好適に使用できる。

フッ素化剤としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式(1)で表される化合物に対して過剰量で使用するのがよい。例えば、前記一般式(1)で表される化合物1モルに対してフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムの含有するフッ素が2モル以上、好ましくは2モルから50モルとなるようにすればよい。

フッ素化反応の方式としては、前記一般式(1)で表される化合物とフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムが接触すれば特に方式は問わない。また、溶媒を用いてもよく、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。フッ素化反応の温度としては、10℃から400℃、好ましくは50℃から350℃である。

#### [脱ハロゲン化剤]

さらに、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、一般式(3)： $R^1CH_2OCXYR^2$  (式中、 $R^1$ は水素、またはハロゲンが置換していてもよいアルキル基を表し、 $X$ はフッ素または塩素を表し、 $Y$ はフッ素または塩素を表し、 $R^2$ は水素、またはハロゲンが置換していてもよい炭素数1から2のアルキル基を表す。)で表されるエーテル化合物から一般式(4)： $R^1CH_2O(CO)R^2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同じ。)で表されるエステルを製造するための脱ハロゲン化剤としても好適に使用できる。

前記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、1,1-ジフルオロ-1-メトキシエタン、1,1-ジフルオロ-1-エトキシエタン、1,1,2-トリフルオロ



ー1-メトキシエタン、1, 1, 2-トリフルオロ-1-エトキシエタン、1, 1, 2,  
2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-エ  
トキシエタン、1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-メトキシエタン、  
1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-エトキシエタン、などが挙げられ  
5 る。

脱ハロゲン化剤としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式  
(3)で表される化合物に対して過剰量で使用するのがよい。フッ化アンチモンの担持  
割合によるが、例えば、前記一般式(5)で表される化合物1ミリモルに対してフッ化  
アンチモン担持フッ化アルミニウムが0.1g以上、好ましくは1gから10gとなる  
10 ようにすればよい。

反応の方式としては、前記一般式(3)で表される化合物とフッ化アンチモン担持フ  
ッ化アルミニウムが接触すれば特に方式は問わない。バッチ式であれば両者を混合し、  
所定の温度で反応を行うことができる。また、溶媒として脂肪族炭化水素、芳香族炭化  
水素などを用いることができる。フロー式であれば、所定温度で前記一般式(3)で表  
15 される化合物をフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムに流通させればよい。また、  
この場合において、前記一般式(3)で表される化合物を窒素ガスやアルゴンガスなど  
の希釈ガスで希釈して用いることもできる。反応の温度としては、100℃から30  
0℃、好ましくは150℃から250℃である。

#### 実施例

20 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例によって限  
定されるものではない。

#### 実施例1 [フッ化アンチモン担持多孔性フッ化アルミニウムの調製]

多孔性フッ化アルミニウム(以下PAFと略記する)は文献(Tetrahedron, 57, 4111  
(2002))の方法により調製した。得られた多孔性フッ化アルミニウム(表面積92m<sup>2</sup>/g、  
25 細孔容積0.35m<sup>3</sup>/g)を、300℃で10時間以上加熱することにより乾燥した。こ  
の乾燥した多孔性フッ化アルミニウムに、窒素雰囲気下、五塩化アンチモンを徐々に滴  
下することにより、五塩化アンチモンを担持した。この滴下量を変えることにより、ア  
ンチモン塩の担持量を変えることができた。

この五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムをインコネル製の反応管（内径12mm、長さ300mm）に入れ、窒素気流（200ml/min）中、100℃で10時間乾燥し、引き続き窒素（N<sub>2</sub>）で希釈した無水フッ酸（HF）を、N<sub>2</sub>/HF=100/100（ml/min）100℃で2時間、次いでN<sub>2</sub>/HF=100/200（ml/min）200℃で2時間、次いでHFのみ200ml/minを200℃で3時間流し、さらにN<sub>2</sub>のみ200ml/minを200℃で10時間流して残存するHFを除去してフッ化アンチモン担持多孔性フッ化アルミニウム（以下Sb-F/PAFと略記する）を得た。得られたSb-F/PAFはプラスチック容器だけでなく、ガラス容器にも保存できる。

この方法で、多孔性フッ化アルミニウム40gに対して五塩化アンチモン14g、5gを用い、アンチモン担持量の異なる2種類のSb-F/PAFを調製した。以下、それぞれSb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)とする。得られたSb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)について表面積と細孔容積を測定したところSb-F/PAF(A)は表面積72m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.31m<sup>3</sup>/g、Sb-F/PAF(B)は表面積53m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.20m<sup>3</sup>/gであり、いずれも多孔性を保持していることが確認された。また、フッ化アンチモンの担持量が多いほど表面積と細孔容積が減少しており、これはアンチモン塩が細孔内に存在して細孔を埋めていることを示している。

また、Sb-F/PAF(A)についてXPS分析（C1sを標準とする）を行い、元素存在比C1s：13.3、F1s：66.4、Al2p：15.7、Cl2p：0.1、Sb3d5/2：4.5を得た。

これより、アンチモン塩が担持されていることが確認された。

さらにPAF、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)のX線回折を測定した。これをそれぞれ下記図1の(a)、(b)、(c)に示す。これより、Sb-F/PAF(B)では一部異なる結晶相が現れているものの、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)ともにPAFと同じ回折線が現れていることから、いずれもPAFの多孔性の構造を維持していることが確認された。

## 実施例2 [ジクロロメタン(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)からHFC-32(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)の合成]

実施例1で調製したSb-F/PAF(B)10ml（8g）をインコネル製の反応管（内径12mm、長さ300mm）に入れ、窒素（N<sub>2</sub>）で希釈した無水フッ酸（HF）を、N<sub>2</sub>/HF=100/100（ml/min）200℃で2時間、次いでHFのみを200ml/minを200℃で2時間、さらに300℃で2時間流し、Sb-F/PAFを活性化させた。

次に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を $85\text{ ml/min}$ 、 $\text{HF}$ を $250\text{ ml/min}$ を一方の入り口から流して反応させた。反応温度を $300^\circ\text{C}$ から $350^\circ\text{C}$ まで徐々に( $10^\circ\text{C/h}$ )昇温し、もう一方の出口から流出する生成物の混合ガスを水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、モレキュラーシーブ4Aで乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより分析した。分析結果を図2に示す。

実施例3 [1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ )からHFC-143a( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )の合成]

実施例1で調製したSb-F/PAF(B)1gをステンレススチール製反応容器に入れ、 $-196^\circ\text{C}$ 冷却下、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 2mmolを導入する。これを $200^\circ\text{C}$ に昇温し、2時間その温度を保った。生成物をトラップツートラップ法で蒸留し、 $\text{CH}_3\text{CF}_3$ 2mmol(100%)を得た。

実施例4 [1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン( $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ )からHFC-143a( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )の合成]

原料として $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ を用いる以外は実施例3と同様に反応を行い、 $\text{CH}_3\text{CF}_3$ 1.6mmol(82%)を得た。

実施例5 [1-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロ-2-メトキシエタン( $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ )からメチルクロロジフルオロアセテート( $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{CF}_2\text{Cl}$ )の合成]

原料として $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ を用いる以外は実施例3と同様に反応を行い $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{CF}_2\text{Cl}$ 1.34mmol(67%)を得た。

## 産業上の利用可能性

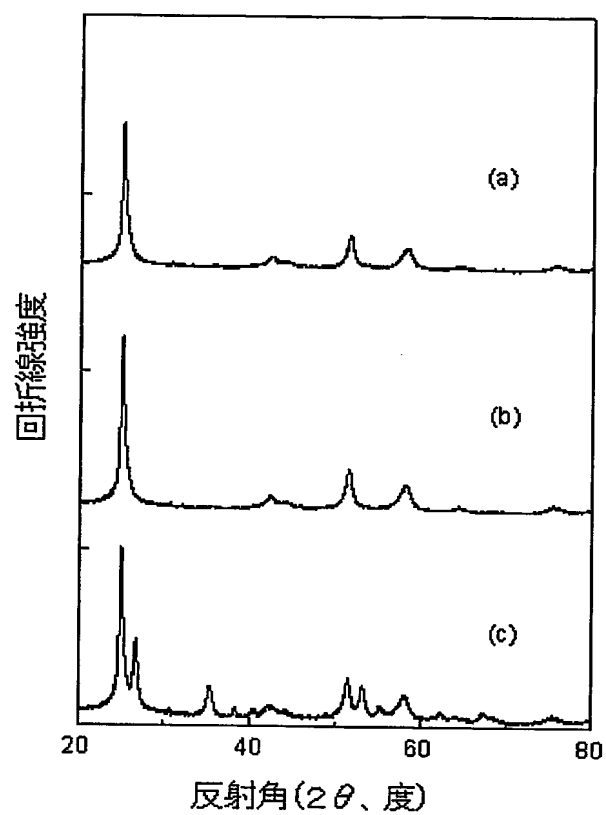
本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、取り扱いが容易でフロー式反応に用いることができ、しかも高温でも使用可能であり、高収率でヒドロフルオロカーボン等のフルオロ化合物やエステルなどを製造することができる。

したがって、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして極めて有用なものである。

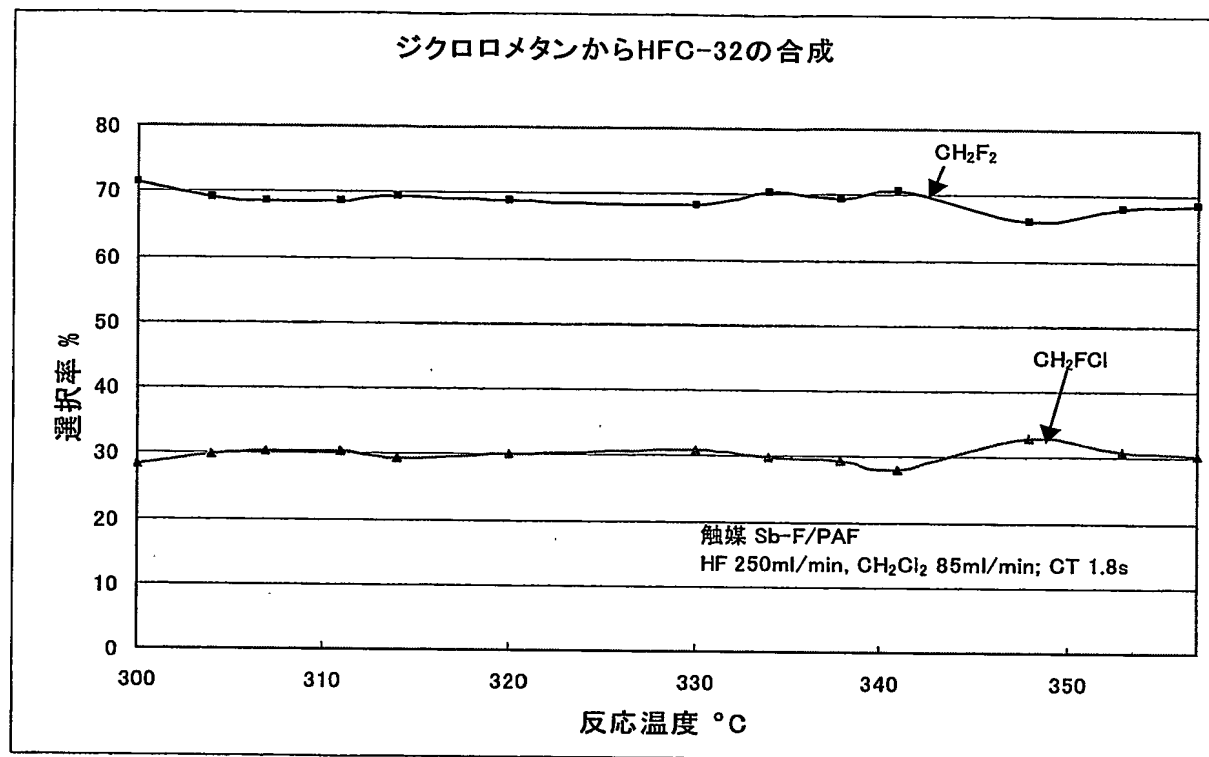
## 請求の範囲

1.  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム。
2.  $\text{SbCl}_y\text{F}_{5-y}$  ( $y$  は 0 から 5 の数を表す。) を多孔性フッ化アルミニウムに担持し、これをフッ化水素で処理することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の化合物の製造方法。
3. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化触媒。
4. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化剤。
5. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなる脱ハロゲン化剤。
6. 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$  は塩素、臭素または沃素を示す。) で表される化合物とフッ化水素とを請求の範囲第 3 項に記載の触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は前記と同じ意味を示す。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。
7. 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は及び  $\text{X}$  は前記と同じ。) で表される化合物と請求の範囲第 4 項に記載のフッ素化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は前記と同じ。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。
8. 一般式 (3) :  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCXYR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を、 $\text{X}$  はフッ素または塩素を、 $\text{Y}$  はフッ素または塩素を、 $\text{R}^2$  は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を示す。) で表されるエーテル化合物と請求の範囲第 5 項に記載の脱ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (4) :  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{R}^2$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は前記と同じ。) で表されるエステルの製造方法。

第1図



第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14357

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J27/125, C07C17/20, 19/08, 69/03, 67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-3/36, C07C17/20, 19/08, 69/03, 67/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPLUS (JOIS), WPI (DERWENT)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3907913 A (Chevron Research Co.), 23 September, 1975 (23.09.75), Column 5, lines 4 to 6; examples & JP 49-051203 A & BE 800859 A & NL 7309273 A & DE 2331043 A & FR 2190781 A & US 3903196 A & IT 994918 A & GB 1429239 A & CA 997378 A	1 2-8
A	EP 999195 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 May, 2000 (10.05.00), & JP 12-198752 A & US 6218586 B	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 January, 2004 (28.01.04)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J27/125, C07C17/20, 19/08, 69/03, 67/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-3/36, C07C17/20, 19/08, 69/03, 67/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPLUS (JOIS)

WPI (DERWENT)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 3907913 A (Chevron Research Company) 1975.09.23 第5欄第4行-6行、実施例 & JP 49-051203 A & BE 800859 A & NL 7309273 A & DE 2331043 A & FR 2190781 A & US 3903196 A & IT 994918 A & GB 1429239 A & CA 997378 A	1 2-8
A	EP 999195 A1 (日本ゼオン株式会社) 2000.05.10 & JP 12-198752 A & US 6218586 B	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

印

4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416